

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/38639 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 226/06**,
216/14, 290/06, 220/34, 220/60

[DE/DE]; An der Bahn 2, 14557 Wilhelmshorst (DE).
PAULKE, Bernd-Reiner [DE/DE]; Kahlenbergstrasse
2, 14469 Potsdam (DE). **JAEGER, Werner** [DE/DE];
Wendemarken 22, 14532 Kleinmachnow (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12163

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Oktober 2001 (22.10.2001)

(74) Anwälte: **REITZLE, Helmut** usw.; Pfenning, Meinig &
Partner, Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 55 470.9 9. November 2000 (09.11.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,
80636 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HAHN, Mathias**

(54) Title: STABILIZERS USED FOR THE POLYMERIZATION OF WATER-SOLUBLE VINYL MONOMERS, AND
METHOD FOR PRODUCING HIGHLY CONCENTRATED POLYMER DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: STABILISATOREN FÜR DIE POLYMERISATION WASSERLÖSLICHER VINYL MONOMERE UND EIN
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HÖHERKONZENTRIERTER POLYMERDISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to stabilizers used for the copolymerization of water-soluble cationic and non-ionic vinyl monomers to aqueous polymer dispersions that have an improved active content, and to a method for producing highly concentrated polymer dispersions using said stabilizers. The inventive stabilizer is a comb-structured graft copolymer from a cationic vinyl polymer as the backbone and a block copolymer with balanced hydrophilic/hydrophobic properties as the attached side chains, which graft copolymer is formed by ethylene oxide and butylene oxide.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Stabilisatoren für die Copolymerisation wasserlöslicher kationischer und nichtionischer Vinylmonomere zu wässrigen Polymerdispersionen mit erhöhtem Aktivgehalt und ein Verfahren zur Herstellung höherkonzentrierter Polymerdispersionen mit Hilfe dieser Stabilisatoren. Der Stabilisator ist ein kammförmig aufgebautes Pfropfcopolymer aus einem kationischen Vinylpolymer als Rückgratkette und einem Blockcopolymer mit ausbalancierten Hydrophilhydrophob-Eigenschaften als hängende Seitenketten, welches aus Ethylenoxid und Butylenoxid gebildet wird.

WO 02/38639 A1

Stabilisatoren für die Polymerisation wasserlöslicher
Vinylmonomere und ein Verfahren zur Herstellung
höherkonzentrierter Polymerdispersionen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Stabilisatoren für
die Copolymerisation wasserlöslicher kationischer und
nichtionischer Vinylmonomere zu wäßrigen Polymerdis-
persionen mit erhöhtem Aktivgehalt und ein Verfahren
zur Herstellung höherkonzentrierter Polymerdispersio-
10 nen mit Hilfe dieser Stabilisatoren. Der Stabilisator
ist ein kammförmig aufgebautes Pfropfcopolymer aus
einem kationischen Vinylpolymer als Rückgratkette und
einem Blockcopolymer mit ausbalancierten Hydrophil-
hydrophob-Eigenschaften als hängende Seitenketten,
15 welches aus Ethylenoxid und Butylenoxid gebildet
wird.

Kationische Vinylpolymere, insbesondere Copolymere
kationischer Vinylverbindungen mit Acrylamid, werden
20 technisch in großem Umfang als Prozeßhilfsmittel für
die Durchführung von Trennprozessen bei der Wasser-

aufbereitung und Abwasserreinigung, in der Papier-, Kohle- und Erzindustrie oder in der Erdölgewinnung zur Flockung, Retention oder Entwässerung eingesetzt.

5 Aufgrund des Zwanges, industrielle Verfahren umweltbewußter zu gestalten und unter dem Gesichtspunkt der abnehmenden Vorräte an Wasser, verbunden mit der Notwendigkeit der Mehrfachnutzung von Wasser, sind wasserlösliche Polymere und insbesondere kationische Ladungen tragende wasserlösliche Polymere mit hohem Molekulargewicht ~~heute-Produkte mit ständig steigender~~ wirtschaftlicher Bedeutung. Derartige Produkte werden in einer großen Zahl industrieller Verfahren benutzt, um das Ausmaß der Abtrennung fester und gelöster
10 Stoffe, sowie emulgierter flüssiger Phasen aus flüssigen Strömen durch Koagulation, Ausflockung, Klärung, Sedimentation oder anderen Mechanismen, positiv zu beeinflussen. Trotz der meist geringen Einsatzmengen, insbesondere im Falle von extrem hochmolekularen Polyelektrolyten, besitzen die wasserlöslichen Vinylpolymere oft technologiebestimmende Bedeutung. Die Polymerisation von technisch relevanten kationischen Vinylmonomeren, wie z.B. Diallyldimethyl-Ammoniumchlorid (DADMAC), Acryloyloxyethyltrimethyl-ammoniumchlorid (ADAM), Acryloyloxyethylbenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid (ADAMBQ), oder Trimethyl-methacrylamidopropyl-ammoniumchlorid (TMAPMA) führt zu wasserlöslichen kationischen Polymeren. Demgegenüber ergibt
20 Acrylamid nach einer radikalischen Polymerisation wasserlösliche Polymere, die weitestgehend nicht-ionischer Natur sind. Die Copolymerisation beider Monomerklassen führt demzufolge zur Bildung von Copolymeren mit unterschiedlicher Ionendichte, abhängig von der Menge an kationischen Einheiten, die in
30 die Polymerkette eingebaut werden.
35

Die Herstellung dieser Polymere erfolgt nach dem Stand der Technik durch radikalische Polymerisation in homogener oder heterogener Phase. Eine Lösungs-
polymerisation in Wasser, wie in der US 2,923,701 be-
schrieben wird, hat dabei den Nachteil, daß bereits
bei Polymergehalten < 10 Gew-% hochviskose Systeme
vorliegen, was neben technologischen Problemen, wie
der Realisierung der homogenen Mischung im Verlauf
der Polymerisation und einer effizienten Wärmeabfüh-
rung, zu einer beschränkten Raum-Zeit-Ausbeute und zu
~~erhöhten Transportkosten führt. Weiterhin bleibt we-~~
gen der geringen Monomerkonzentration in der Lösung
das zu erzielende Molekulargewicht der Polymerisate
sehr begrenzt.

Nach dem Stand der Technik werden diese Nachteile
durch Heterophasenpolymerisation in aliphatischen
oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder in natür-
lichen Ölen als inverse Emulsions- oder Suspensions-
polymerisation überwunden. Die EP 0 363 024 stellt
exemplarisch eine Ausführungsform einer inversen
Emulsionspolymerisation dar, die US 4,645,568 be-
schreibt die Anwendung eines entsprechenden Suspensi-
onsverfahrens zur Synthese von pulverförmigen Polyme-
risaten, was durch dem eigentlichen Polymerisations-
prozeß nachgeschaltete Trocknung erfolgt. Die ent-
sprechenden Patentschriften bilden zwar noch heute
die Basis für die technologische Durchführung eines
Großteils der marktgängigen Produkte, speziell unter
ökologischen Gesichtspunkten der Polymersynthese und
vor allem der Anwendung der Produkte ist das Verhält-
nis zwischen eigentlichem Wirkstoff und schwer abbau-
barer Ölphase von ca. 1:2 zukünftig nur schwer zu ak-
zeptieren. Aufgrund dieser Nachteile wurde die Her-
stellung von hochmolekularen kationischen Homo- und
Copolymeren mit Acrylamid durch radikalische Polyme-

risation in wäßrigen Dispersionen vorgeschlagen. Gemäß der DE 42 16 167 ist die Grundvoraussetzung dafür, daß neben einem wasserlöslichen Monomer ein hydrophobes Vinylmonomer und gegebenenfalls ein amphiphatisches Termonomer für die Polymerisation eingesetzt wird. Die Stabilisierung der sich bildenden Polymerpartikel wird durch den Zusatz von wasserlöslichen Polymeren (kationische Polyelektrolyte, bzw. Poly-DADMAC, oder nichtionische wasserlösliche Polymere, wie Polyalkylenether) zur Reaktionsmischung erreicht, wobei für den polymeren Stabilisator ein Molekulargewicht von $< 5 \cdot 10^5$ g/mol festgeschrieben und zusätzlich eine Unverträglichkeit mit dem entstehenden zu dispergierenden Polymer gefordert wird. Als entscheidender Nachteil dieser Offenlegung muß der extrem hohe Anteil von niedermolekularem Stabilisator von bis zu 80 Masse-% bezogen auf den eingesetzten Monomeranteil genannt werden, der dazu führt, daß die Eigenschaften des Finalproduktes entscheidend durch die Eigenschaften des Stabilisators geprägt werden. Man erhält eine bimodale Molekulargewichtsverteilung mit nur geringem Anteil hochmolekularer Komponenten, so daß die Anwendungsmöglichkeiten sehr begrenzt sind und insbesondere den Teil Flockungshilfsmittel für Trennprozesse fest-flüssig oder flüssig-flüssig nicht effizient ausfüllen. In konventionellen Fällungspolymerisationen in wäßriger Salzlösung tendieren die primär entstehenden Polymerpartikel zur sofortigen Assoziation, was insbesondere bei Copolymerisationen von Acrylamid mit geringen Anteilen ionischer Comonomeren schließlich zur Abscheidung technologisch nicht zu beherrschender Polymermassen führt. Deshalb wird vorgeschlagen, die Fällungspolymerisation in Gegenwart von Polyelektrolyten durchzuführen (im Falle der Synthese von kationisch geladenen Polymerdispersionen werden bevorzugt kationische Polyelektrolyte verwen-

det). Das verwendete Salz ist zumeist durch ein multivalentes Anion charakterisiert. Es bewirkt die Phasenausscheidung des entstehenden Polymers aus der anfänglich homogenen Reaktionsmischung. Dem kationischen Polyelektrolyten werden dispersionsstabilisierende Eigenschaften zugeschrieben. Ein repräsentatives Beispiel für eine derartige Verfahrensweise ist in der US 4,929,655 beschrieben. Hier wird vor allem die Notwendigkeit der Verwendung von Polymerblends als Dispersionsstabilisator als Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Durchführung der Dispersionspolymerisation von kationischen Monomeren in Homo- oder Copolymerisationen mit Acrylamid angeführt, wobei eines der als Stabilisator verwendeten kationischen Polymere im Lösungsmittel unlöslich und die zweite Stabilisatorkomponente ein in der Salzlösung löslicher kationischer Polyelektrolyt ist. Zwar werden bei Anwendung bevorzugter Ausführungsformen dieser Patentschriften mehr oder minder stabile Dispersionen erhalten, als entscheidender Nachteil dieser Varianten zeigt sich aber, daß während des Syntheseprozesses dramatische Viskositätsspitzen durchlaufen werden, was eine Nutzung der Verfahren im großtechnischen Maßstab ausschließt.

Eine Verfahrensverbesserung wird deshalb in der PCT/DE97/00288 dahingehend vorgeschlagen, daß als Dispersionsstabilisator ein kationisches Pfropfcopolymer verwendet wird. Der Stabilisator wird durch radikalische Pfropfung von Polyalkylenglykolen mit kationischen Monomeren erzeugt. Die Synthese erfolgt entweder in einer getrennten Vorstufe, oder er wird in-situ im Verlauf der Dispersionspolymerisation gebildet. Nach den bevorzugten Ausführungsformen ist diese Verfahrensweise jedoch auf Copolymerisationssysteme mit hohem Anteil an kationischen Komponenten

und auf Dispersionen mit einem Aktivgehalt < 20 Masse-% beschränkt. Aus diesem Grund wird als Salzmedium vorzugsweise NaCl verwendet, das hier in erster Linie ein Aussalzen des entstehenden Copolymerisates bewirkt.

Die EP 0 630 909 reflektiert dagegen insbesondere auf die unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten interessanten Copolymerisationssysteme des Acrylamides mit geringerem Kationengehalt (10 bis 35 Mol-%) und auf die Durchführung der Dispersionspolymerisation bei Aktivgehalten > 20 Masse-%. Als entscheidende Grundsätze für die Durchführbarkeit der Copolymerisationen als Dispersionspolymerisation bei relativ geringen "in-process"-Viskositäten werden dabei genannt:

- a) Die Polymerisation verläuft in einer homogenen Salzphase. Das Salz ist durch ein polyvalentes Anion charakterisiert.
- b) Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart eines in der homogenen Phase löslichen polymeren Dispersionsstabilisators, einem kationischen Polyelektrolyten.
- c) Die Polymerisationsparameter werden so gewählt, daß das entstehende Polymerisat in der homogenen Phase unlöslich ist.
- d) Nur ein Teil der Monomermischung ist zu Beginn der Polymerisation im Reaktor enthalten. Der Hauptteil der Monomere wird im Verlauf der Reaktion zudosiert. Alternativ wird die Polymerisation in Gegenwart eines geringen Teils an Finaldispersion gestartet.

Als wesentliches Element für die erfolgreiche Durchführung der Dispersionspolymerisation wird weiterhin der Begriff der "Polymerunlöslichkeitsschwellenkonzentration" als ein wesentliches Merkmal festgeschrieben. Dabei handelt es sich um gerade die gebildete (oder vorhandene) Polymerkonzentration, bei der eine Phasenseparation beobachtet wird. Dieser Punkt wird als frühester Zeitpunkt für den Zulauf der Hauptfraktion an Monomeren zum polymerisierenden System definiert. Trotz der in dieser Patentschrift aufgezeigten Fortschritte bei der technologischen Realisierung einer High-solid Dispersionspolymerisation sind auch hier einige Gesichtspunkte nicht erkannt, die zu nachteiligen Merkmalen führen. Trotz der weitgehenden Vermeidung von extremen In-process Viskositätsspitzen im Verlauf der Polymerisation bleibt das Viskositätsniveau auch unter optimaler Versuchsdurchführung auf einem unter energetischen (und somit Kosten-) Gesichtspunkten ungünstig hohem Niveau. Andererseits erfolgt der Monomerzulauf der nichtionischen Acrylamidkomponente und des reaktiven kationisch modifizierten Acrylester- oder Acrylamidderivatives in konstanter Zusammensetzung. Wegen der erhöhten Reaktivität der kationischen Spezies im Vergleich zum Acrylamid resultiert dies in einer breiten chemischen Uneinheitlichkeit des Finalcopolymer, da anfänglich Makromoleküle mit relativ langen kationischen Sequenzen gebildet werden, und in späten Phasen der Polymerisation zwangsläufig wegen der vorzeitigen Verarmung an kationischer Komponente in der Monomerenmischung zunehmend Makromoleküle mit nur sehr geringem Anteil an kationischen Funktionen entstehen. Eine hohe chemische Einheitlichkeit in den Polymerisaten und insbesondere eine ideale statistische Verteilung der kationischen Ladungsträger in den Polymerketten gerade im Falle von schwach kationisch

geladenen Acrylamidpolymerisaten ist neben dem Molekulargewicht ganz entscheidend für deren anwendungstechnischen Eigenschaften.

5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Stabilisatoren für die Polymerisation wasserlöslicher hochmolekularer Vinylmonomere und ein Verfahren zur Herstellung von High-solid-Dispersionen wasserlöslicher kationischer hochmolekularer Vinylcopolymere zu
10 entwickeln, womit diese beschriebenen Mängel beseitigt werden.

Diese Aufgabe wird durch den gattungsgemäßen Stabilisator mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und das gattungsgemäße Verfahren gemäß den Merkmalen des Anspruchs 5 gelöst. Die jeweiligen Unteransprüche enthalten vorteilhafte Weiterbildungen.

15

Als Stabilisatoren kommen erfindungsgemäß Polymere in Frage, die in der kontinuierlichen wäßrigen Phase löslich oder zumindest micellar gelöst vorliegen. Hierfür werden verzweigt-kettige Copolymere, die aus einem kationischen Vinylmonomer und einem Blockcopolyether aufgebaut sind, verwendet. Derartige Pfropfcopolymere enthalten die kationischen Einheiten als Rückgratkette, und die amphiphilen Blockcopolyether bilden die hängenden Seitenketten. Die kammförmigen Pfropfcopolymere werden nach den allgemeinen Prinzipien der radikalischen Polymerisation durch Lösungscopolymerisation von kationischen Vinylmonomeren und Blockcopolyethermakromeren unterschiedlicher HLB-Charakteristik in Wasser unter Verwendung beliebiger, jedoch vzw. wasserlöslicher Azoinitiatoren (z.B. V-50), hergestellt.

20

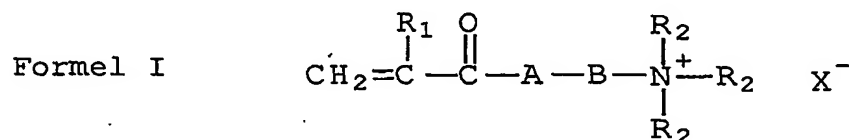
25

30

35

Als kationische Vinylmonomere werden Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), Vinylpyridiniumchlorid, N-Vinylimidazoliumchlorid und Gemische von diesen Verbindungen oder Verbindungen der allgemeinen

5.



10

mit R_1 = Wasserstoff Methyl,

R_2 = Methyl,

A = NH oder O,

B = Alkylen oder Hydroxyalkylen (C_2 - C_5) und

X = Halogen oder Methosulfat

15

eingesetzt.

20

Die verwendeten Blockalkylenglykolallylethermakromere sind in Abhängigkeit von der Blocklänge der jeweiligen hydrophilen Polyethylenglykolkette und der hydrophoben Polybutylenglykolkette durch unterschiedliche HLB-Werte charakterisiert, und weisen damit unterschiedliche Löslichkeiten in Wasser auf. Der Einbaugrad der Makromere in die kationischen Pfropfcopolymeren wird entscheidend von der HLB-Charakteristik bestimmt. Für effizient wirkende Stabilisatoren wird er generell zwischen 3 und 25 Masse-% eingestellt, wobei die geringeren Anteile für Blockcopolyether mit geringem HLB-Wert (hydrophob, HLB 6,9), die höheren für Blockcopolyether mit höheren HLB-Wert (hydrophil, HLB 14) gelten. Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren weisen hinsichtlich der Stabilisierung der bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Dispersionspolymerisationsverfahrens entstehenden Polymerpartikel optimale Eigenschaften auf. Vor allem aber sind es im Vergleich zu allen bekannten Stabilisatoren die einzigen Verbindungen, die in der Lage sind, ein effizientes

35

Gleichgewicht zwischen Stabilisierung der Partikel und Resolubilisierung durch kontinuierlich zulaufendes Monomer einzustellen, was die entscheidende Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist.

Die Verwendung von DADMAC als kationisches Monomer ist vorteilhaft, da Copolyethermakromer und DADMAC ähnliche Copolymerisationsparameter aufweisen. Damit kann die Polymerzusammensetzung über die Zusammensetzung der Monomerenmischung in einfacher Weise eingestellt werden und es resultiert ein Finalpolymer, das auch bei Polymerisation bis zu technisch relevanten hohen Umsetzungsgraden chemisch sehr einheitlich ist.

Die Molekulargewichte der verzweigt-kettigen Copolymeren sind generell nicht begrenzt, bevorzugt werden die Polymerisationsbedingungen aber so eingestellt, daß Molekulargewichte zwischen 20 000 und 100 000 g/mol erreicht werden.

Erfindungsgemäß beruht das Polymerisationsverfahren darauf, daß die wasserlöslichen Polymere in Form von Polymerdispersionen in einer wäßrigen kontinuierlichen Phase und in Gegenwart zumindest eines der erfindungsgemäßen Stabilisatoren dadurch erzeugt werden, daß ein Teil der eingesetzten Monomerenmenge im Verlauf der voranschreitenden Polymerisation zudosiert wird. Spezieller betrifft die Erfindung die Copolymerisation von nichtionischen Acrylamidderivaten mit kationischen Acrylester- und Acrylamidverbindungen mit einem Unterschuß der kationischen Komponente (10 bis 35 mol-%), wobei die wäßrige Reaktionsmischung, ein Salz mit einem mehrvalenten Anion, zumindest einen der spezifischen polymeren Stabilisatoren, der gelöst in der kontinuierlichen wäßrigen Phase

oder zumindest in micellar gelöster Form vorliegt und neben der Stabilisierungsfunktion eine effiziente Steuerung eines Fällungs-Resolubilisierungs-Gleichgewichtes übernimmt, und optional einen mehrfunktio-

5 nellen niederen Alkohol enthält. Die Zugabe der Monomerzulauffraktion zum polymerisierenden System beginnt zu einem wohldefinierten Zeitpunkt, und erfolgt kontinuierlich mit einer wohldefinierten Geschwindigkeit.

10

Durch das erfindungsgemäße Verfahren und unter Verwendung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren verläuft die High-solid-Dispersionspolymerisation bei technologisch vorteilhaften deutlich geringeren und weitgehend konstanten In-process-Viskositäten als bei Anwendung bekannter Verfahren, die Finaldispersionen besitzen eine geringe Viskosität und eine hervorragende Lagerstabilität und die Molekulargewichte der resultierenden Copolymere, charakterisiert durch reduzierte spezifische Viskositätszahlen, gemessen an

15 0,045 %-igen Lösungen in 0,125 N NaNO_3 -Lösung, oder intrinsische Viskositäten, gemessen in diesem Lösungsmittel, sind deutlich höher als im Falle bekannter Dispersionspolymerisationsverfahren.

25

Das als Bestandteil der kontinuierlichen wäßrigen Phase verwendete Salz kann generell nur aus der Klasse anorganischer Salze mit multivalenten Anionen ausgewählt werden, anorganische Salze mit monovalenten Anionen sind für die erfolgreiche Durchführung des

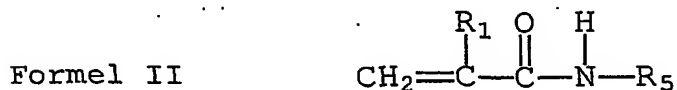
30 erfindungsgemäßen Dispersionspolymerisationsverfahrens zur Herstellung von kationischen Acrylamidcopolymerisaten mit geringem Kationengehalt nicht einsetzbar. Alternativ kann jedoch auch ein kationischer Polyelektrolyt charakterisiert durch ein Molekulargewicht < 10 000 g/mol, verwendet werden.

35

Beginn und Geschwindigkeit des Zulaufs der Comonomere ist eines der entscheidendsten Kriterien des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der Beginn der Monomerdosierung zum polymerisierenden System muß zu dem Zeitpunkt erfolgen, an dem die phasenseparierten und durch die erfindungsgemäßen Stabilisatoren, die durch eine optimale hydrophil-hydrophob Balance charakterisiert sind, stabilisierten Partikel einen optimalen Quellungsgrad aufweisen. Dies ist systemabhängig. Für das Copolymerisationssystem Acrylamid/ADAMBQ (90:10) z.B. liegt dieser Punkt im Bereich 60 bis 70 % Umsatz. Weiterhin muß die Zulaufgeschwindigkeit der Comonomere so eingestellt werden, daß dieser optimale Quellungsgrad erhalten bleibt. Dies bedeutet, Zugaberate und Umsatzrate müssen sich im Gleichgewicht befinden, wobei bei der Einstellung der Dosierungsrate der Comonomere zusätzlich deren unterschiedliche Reaktivität zu beachten ist.

Der erfindungsgemäße Prozeß zur High-solid Dispersionscopolymerisation muß diesen oben beschriebenen Verfahrensschritt beinhalten, die Anwendung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren ist jedoch generell auch auf die bekannten Lower-solid Dispersionspolymerisationsverfahren anwendbar (z.B. US 5,006,590) und führt dabei zu verbesserten In-process Bedingungen.

Als nichtionische wasserlösliche Vinylmonomere können bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel II



mit R_1 = Wasserstoff oder Methyl,
 R_5 = Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl,

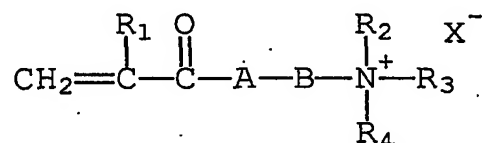
Methylol, Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl

eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird Acrylamid eingesetzt.

5

Als kationische Vinylmonomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel III besonders geeignet, wobei

10



15

R₁ Wasserstoff oder einen Methylrest, R₂ und R₃ jeweils einen niederen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₄ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylrest, A die Gruppierung NH oder O, B einen Alkylenrest oder einen Hydroxyalkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und X ein Halogenid oder Methosulfat bedeuten.

20

25

30

35

Besonders bevorzugt werden als kationische Komponenten Acryloyloxyethyl-trimethylammoniumchlorid (ADAM), Acryloyloxyethyl-benzoldimethylammoniumchlorid (ADAMBQ), die entsprechenden Methacrylderivate MADAM und MADAMBQ, sowie Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (TMAPAA), Acrylamidopropyl-benzoldimethylammoniumchlorid (BDMAPAA) und die entsprechenden Methacrylamidverbindungen TMAPMA und BDMAPMA verwendet. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch keineswegs beschränkt auf die obengenannten Verbindungen, es gilt gleichermaßen für die Verwendung von N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl, N-Vinylacetamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon als wasserlösliche nichtionische Komponente, sowie DADMAC als kationisches Bestandteil des Monomerensystems.

Als Polymerisationsinitiatoren für den erfindungsgemäßen Prozeß können bevorzugt wasserlösliche Peroxyverbindungen, wie z. B. Peroxidisulfate oder wasserlösliche Azoinitiatoren wie V-50 oder V-044 eingesetzt werden. Optional, aber zur Vorbeugung gegen Gelbildung im Verlauf der Polymerisation vorteilhaft, ist der Zusatz von mehrfunktionellen Alkoholen wie Ethylenglykol, Glycerin, Glucose oder Glucosamide als schwache Kettenüberträger.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Prozeß mit einem Aktivgehalt von 16% an nichtionischem wasserlöslichen Monomer und kationischer Cokomponente (Molverhältnis 90:10) in einer kontinuierlichen wäßrigen Phase mit Ammoniumsulfat als Salz mit bivalentem Anion (17%), die zudem zu 1 % einen hinsichtlich der HLB-Eigenschaften für das System angepaßten erfindungsgemäßen DADPEG-Stabilisator sowie optional einen mehrfunktionellen Alkohol enthält, unter Verwendung von V-50 als Initiator bei 50 °C begonnen und die Zugabe konzentrierter Lösungen der Monomere, die zusätzlich weiteren angepaßten (hydrophileren) DADPEG-Stabilisator und Ammoniumsulfat und optional weiteren mehrfunktionellen Alkohol (Gesamtkonzentration 0,5 bis 1%) beinhalten, bei Erreichen des optimalen Umsatzes in Gang gesetzt wird, wobei die Zugaberate der Umsatzgeschwindigkeit der Copolymerisation entspricht. Die mit der Zugabe verbundene Aufkonzentrierung des Systems kann bis zu 30 % Aktivgehalt erfolgen. Nach Beendigung des Zulaufes wird zur Vervollständigung des Polymerisationsumsatzes Initiator nachdosiert.

Wegen der ökonomischen Vorteile, aber auch hinsichtlich einer schützenden Wirkung gegen Hydrolyse der

zur Polymerisation eingesetzten Monomerstrukturen, ist der Einsatz von Ammoniumsulfat als unter a) verwendetem Salz bevorzugt.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Stabilisatoren werden anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.'

Beispiel 1:

10 Synthese verzweigter Stabilisatoren mit 10 % mit Polyalkylenglycol DADPEG 14/10, DADPEG 9,9/10 und DADPEG 6,9/10

15 In einem thermostatisierten doppelwandigen Glasreaktor wurden 149 g einer wäßrigen Lösung von DADMAC (aktiver Gehalt 62 %), 10 g einer 1 %-igen EDTA-Lösung und 10 g eines Polyethylenglykol-Block-Butylenglykol-Allylether mit folgender Spezifikation gegeben:

20

Typ	Bromzahl	Molmasse [g/mol]	Mittlere Blocklänge [BG/EG]
Polyether HLB 14	5,14	3110	14/49
Polyether HLB 9.9	6,75	2370	14/25
Polyether 6.9	8,78	1820	14/19

25 Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren und Spülen mit Stickstoff auf 80 °C erwärmt (30 min). Anschließend wurde die Polymerisation durch Zugabe von 867 mg 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-Dihydrochlorid (V-50), aufgelöst in wenig Wasser, gestartet. Im Verlaufe der Polymerisation wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt,
30 wobei ein erster Anteil von 50 g nach 15 min und ein

zweiter Anteil von 50 g nach 4 Stunden zugesetzt wurde. Nach vier Stunden wurden weitere 100 mg des Initiators V-50 zugesetzt. Nach 6 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Umsetzung der Polymerisationsreaktion wurde gravimetrisch bestimmt, indem die Polymerlösung in Aceton gefällt wurde, wobei Werte höher als 98 % in allen Fällen resultierten. Die viskosimetrischen Messungen in 1N NaCl bei 30 °C ergaben intrinsische Viskositäten im Bereich zwischen 140 und 144 cm³/g. Anhand des $[\eta]$ -M_n-Verhältnisses für Poly-DADMAC ergaben sich hieraus Molekularmassen von mehr als 100 000 g/mol.

Beispiel 2:

Synthese des Stabilisators DADPEG 14/25

Der Reaktor wurde mit 121 g DADMAC-Lösung (Aktivität 62 %), 10 g einer 1 %-igen EDTA-Lösung und 25 g eines Polyoxyalkylenether-Polyethers HLB 14 gefüllt. Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Umsetzung der Polymerisation betrug 97,5 % und es ergab sich eine intrinsische Viskosität in 1 N NaCl von 118 cm³/g.

Beispiel 3:

Synthese des Stabilisators DADPEG 6.9/4

Die Polymerisation wurde nach der gleichen Vorschrift wie in Beispiel 1 durchgeführt. Das Ausgangsgemisch für die Reaktion bestand aus 155 g DADMAC-Lösung und 4 g des makromeren Polyethers HLB 6.9 und 10 g einer 1 %-igen EDTA-Lösung. Es ergab sich eine Polymerisationsumsetzung von 98,7 % und die intrinsische Viskosität in 1 N NaCl bei 30 °C betrug 139,8 cm³/g.

Beispiel 4:

Eine wäßrige Modellpolymerdispersion aus Poly-Acryl-
amid-co-ADAMBO (90:10), Stabilisator, Ammoniumsulfat,
5 Wasser (Konzentrationen realitätsnah zu entsprechen-
den Vorschriften für eine 15%-aktive Rezeptur, z.B.
EP 0 637 598) wird hergestellt und in einer Trübungs-
zelle mit der entsprechenden Monomerenmischung
titriert. Es wird der Verlauf der Trübung beobachtet.
10 Als Blindwert wird die unstabilisierte Mischung zu-
grunde gelegt, Tab. 1 gibt die ermittelten relativen
Verzögerungsfaktoren für die einzelnen Stabilisatoren
wieder (Blindwert normiert auf 1,0).

Tab. 1:

Stabilisator	Relativer Verzögerungsfaktor
Blindwert	1,0
Stabilisator aus EP 0 630 909, Bsp. 1	1,0
Stabilisator aus DE 196 06 899, Bsp.1	1,03
DADPEG 6,9/10, vgl. Bsp. 1 diese Schrift 1	1,87
DADPEG 14/25, vgl. Bsp. 3 diese Schrift	1,75

Die Ergebnisse der Tab. 1 zeigen eindeutig, daß nur
die erfindungsgemäßen Stabilisatoren (abgestuft in
20 Abhängigkeit ihrer Hydrophil-hydrophob-Balance) eine
Verzögerung der Partikelauflösung bewirken, bekannte
Stabilisatoren zeigen hier keinerlei Effekt, der da-
mit bewiesene Schutz vor Resolubilisierung durch die
erfindungsgemäßen Stabilisatoren ist von enormer Be-
25 deutung für die Durchführung des erfindungsgemäßen
Zulaufverfahrens. da nur damit einem anderenfalls

auftretenden extremen Viskositätsanstieg entgegengewirkt wird.

Beispiel 5

5 Vergleichende Dispersions-Polymerisation im Batch-Verfahren

10 Aus einer Mischung von Acrylamid und Acryloyloxyethyl-Benzyltrimethylammoniumchlorid (ADAMBQ) in einem Verhältnis von 90:10 wird eine kationische Acrylamid-Copolymerdispersion hergestellt. Zu Beginn werden folgende Reagenzien im thermostatisierten doppelwandigen Glasreaktor miteinander versetzt:

15

Entionisiertes Wasser	75,43 g
Hydrophobe Polymerdispersion aus 70 % DADMAC und 30 % ADAMBQ (gemäß EP 0 637 598)	11,8 g (15 Masse-% Lösung)
Ammoniumsulfat	31,33 g
Acrylamid	43,96 g (48 Masse-% Lösung)
ADAMBQ	10,01 g (80 Masse-% Lösung)
EDTA	7,76 g (1 Masse-% Lösung)

20

Die Mischung wurde auf 50 °C erwärmt und mit Stickstoff 30 Minuten lang gespült. Anschließend wurden 0,24 g einer 1 %-igen wässrigen Lösung des wasserlöslichen Azo-Initiators V-50 injiziert. Im Laufe der Polymerisation folgten die folgenden Schritte:

Zeitpunkt	Arbeitsschritte
Nach 3 h	0,76 g V-50 (1 Masse-% Lösung) 1,112 g ADAMBO (80 Masse-% Lösung)
Nach 4 h	0,8 g V-50 (10 Masse-% Lösung)
Nach 5 h	Die Reaktionstemperatur wurde auf 60 °C erhöht.
Nach 6 h	Zusatz einer Salzmischung bestehend aus 11 g Natriumsulfat 2 g Natriumthiosulfat 2 g Adipinsäure

Das Drehmoment zum Zeitpunkt $t = 0$ betrug 1 Ncm bei 300 rpm. Nach einem anfänglich starken Anstieg des Drehmomentes innerhalb von 20 min bis zu 4,5 Ncm fiel das Drehmoment langsam auf ein Niveau von 2,5 Ncm nach 140 min ab. Mit Zugabe des Monomers und des Initiators stieg das Drehmoment innerhalb von 10 min auf 5,5 Ncm und blieb auf diesem konstanten Niveau bis zum Ende des Verfahrens. Die durch den Zusatz des Salzgemisches beendete Reaktion führte zu einer Abnahme des Drehmomentes auf 2,1 Ncm. Die resultierende Dispersion zeigte eine ausreichende Langzeitstabilität. Die reduzierte spezifische Viskosität (engl. Reduced Specific Viscosity, RSV) einer 0,045 %-igen Lösung des Produkts in 0,125 N Natriumnitrat betrug 13,2 dl/g.

Beispiel 6:

Vergleichende Dispersionspolymerisation im Batch-Verfahren mit DADPEG-Stabilisatoren, Aktivgehalt 15 %

5 Es wurde die gleiche Versuchsvorschrift wie im Beispiel 5 angewendet. Anstelle des Dispersionsmittels wurde der neue Stabilisator DADPEG 6.9/10 (s. Beispiel 1) benutzt. Hierdurch ergaben sich verbesserte Drehmomentwerte während der Reaktion. Das Drehmoment
10 zum Zeitpunkt $t = 0$ betrug 1 Ncm bei 300 rpm. Nach einem anfänglichen leichten Abfall des Drehmoments, innerhalb von 20 min betrug das Drehmoment während des gesamten Prozesses nahezu konstant zwischen 2 und 2,5 Ncm. Der durch Zusatz des Salzgemisches ausgelöste Reaktionsabbruch führte zu einer Senkung des
15 Drehmoments auf 1,2 Ncm. Die resultierende Dispersion zeigte eine hervorragende Langzeitstabilität. Ein RSV von 14, 2 dl/g konnte für dieses Produkt bestimmt werden.

20

Beispiel 7

Vergleichende Dispersionspolymerisation im Batch-Verfahren, Aktivgehalt 22%

25 Eine Dispersion (Aktivität 22 %) wurde gemäß Beispiel 6 hergestellt, wobei sich das Gemisch aus folgenden Komponenten zusammensetzte:

Polymere Dispersionsmittel	8,85 g DADPEG 9.9/25 (15 Masse-% Lösung) 2,95 g DADPEG 14/25 (15 Masse-% Lösung)
Wasser	56,56 g
Acrylamid	60,245 g (48 Masse-% Lösung)
ADAMBO	13,33 g (80 Masse-% Lösung)
EDTA	5,82 g (1 Masse-% Lösung)
Ammoniumsulfat	35,08 g
Glyzerin	3g

Nach Erwärmung auf 50 °C und Spülung mit Stickstoff
 (30 min) wurde die Polymerisation durch Zusatz von
 0,33 g einer 1 %-igen wäßrigen Lösung von V-50 als
 5 Initiator gestartet. Das anfängliche Drehmoment von
 über 1 Ncm stieg kontinuierlich auf einen Wert von
 7,2 Ncm nach 180 min. Der sich anschließende Zusatz
 von 2,153 g ADAMBO (80 Masse-%-Lösung) und 1,045 g
 V-50 (1 Masse-%-Lösung) führte zu einem weiteren An-
 10 stieg des Drehmomentes auf 8,2 Ncm, so daß in Anbe-
 tracht der folgenden Reaktionsschritte (Zusatz von
 0,8 g 10 Masse-%-Lösung V-50 nach 240 min und einer
 Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C nach 300
 15 min) die Rührgeschwindigkeit auf 250 rpm reduziert
 wurde. Dadurch konnte das Drehmoment zwischen 7,8 und
 8,2 Ncm gehalten werden. Der abschließende Zusatz des
 Salzgemisches führte zu einer Abnahme des Drehmoments
 auf 2,4 Ncm. Die Dispersion war nicht stabil, aller-
 dings konnte der disperse Zustand wieder hergestellt
 20 werden. Durch Auflösung der Dispersion wurden Gelpar-
 tikel erhalten.

Beispiel 8:

Vergleich des Einflusses des Zusatzes des Monomers auf den Verlauf der Polymerisation und der Produkteigenschaften

5

Eine Dispersion mit höherem Feststoffanteil aus wasserlöslichem, kationischem Polymer wurde aus einem Copolymer aus Acrylamid (90 Mol-%) und ADAMBO (10 Mol-%) gebildet. Folgende Reagenzien wurden zu Beginn eingesetzt:

10

Stabilisator DADPEG 9.9/25	8,85 g (15 Masse-% Lösung)
Wasser	36,56 g
Acrylamid	32,97 g (48 Masse-%-Lösung)
ADAMBO	7,51 g (80 Masse-%-Lösung)
EDTA	5,82 g (1 Masse-%-Lösung)
Ammoniumsulfat	23,33 g
Glyzerin	1,1 g

15

Das Reaktionsgefäß wurde 30 min mit Stickstoff entgast und die Reaktionslösung auf 50 °C erwärmt (ebenfalls 30 min). Die Polymerisation wurde durch Zusatz von 0,24 g V-50 (1 Masse-% Lösung) gestartet. Anschließend wurde eine Monomerenmischung zugesetzt,

20

die aus folgenden Komponenten bestand:

Stabilisator DADPEG 14/25	2,95 g (15 Masse-% Lösung)
Acrylamid	27,46 g (48 Masse-% Lösung)
ADAMBO	5,63 g (80 Masse-% Lösung)
EDTA	0,1 g
Glyzerin	1,9 g

Diese Mischung wurde mit 0,3 ml/min zugesetzt (die gesamte Dauer der Dosierung betrug etwa 120 min). Gleichzeitig wurden in einem separaten Strom 11,74 Ammoniumsulfat als Feststoff zugesetzt. Nach 60 min wurden zusätzlich 0,1 g V-50 (1 Masse-% Lösung) zugesetzt. Nach dem vollständigen Zusatz des Monomers wurde die Mischung für weitere 30 min gerührt, bevor folgende Reaktionsschritte folgten:

- Zusatz von 2,155 g ADAMBO (80 Masse-% Lösung) und 1,05 g V-50 (1 Masse-% Lösung)
- 1 h rühren
- Zusatz von 0,8 g V-50 (10 Masse-% Lösung)
- 1 h rühren
- Erwärmen auf 60. °C und rühren (1 h)
- Zusatz des Salzgemisches aus Natriumsulfat (12,8 g), Natriumthiosulfat (2,33 g) und Adipinsäure (2,33 g)

Der anfängliche Verlauf des Drehmomentes war vergleichbar mit dem Batch-Prozess mit einer Aktivität von 15 %. Zum Zeitpunkt $t = 0$ betrug das Drehmoment 0,7 Ncm und es folgte ein leichter Abfall auf 1,2 Ncm nach 20 min. Die folgende Tabelle führt die Drehmomentwerte zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion und ebenso die RSV der Endprodukte auf.

Fall	Startpunkt/ Um- setzung [min/%]	T1 [Ncm]	T2 [Ncm]	T3 [Ncm]	RSV [dl/g]
A	60/	2,61	4,68	1,70	13,1
B	75/	2,35	4,61	1,41	14,73
C	90/62	2,18	4,24	1,40	19,05
D	105/	2,05	4,50	1,56	16,23
E	120/	1,44	4,58	1,45	13,78

Hierbei bedeuten:

T1: Drehmoment zu Beginn des Monomerenzusatzes

T2: Maximales Drehmoment zum Ende der Polymerisation

T3: Drehmoment der Enddispersion

5

10

15

20

Im Fall C, in dem der Zusatz des Monomers nach 90 min erfolgte, wurde zusätzlich der Verlauf der Polymerisation in der Zulauf-Phase untersucht. Zu Beginn des Zusatzes betrug der Umsatz 62 %, nach der Hälfte der Zeit resultierten 64,1 % und am Ende betrug der Umsatz 65,3 %. Die in diesem Fall gewählte Vorschrift beschreibt die optimalen Bedingungen hinsichtlich des Zeitpunktes als auch der Zusatzrate des Monomers. Im Vergleich zu dem Batch-Verfahren mit einem Aktivgehalt von 22 % (Beispiel 7) resultierten hier geringere in-process-Viskositäten. Zusätzlich wiesen die Endprodukte höhere RSV-Werte auf, die für bessere Anwendungseigenschaften sprechen. Verglichen mit der Dispersionspolymerisation mit einer Aktivität von 15 % konnten lediglich geringe Differenzen hinsichtlich der in-process-Viskosität festgestellt werden.

Alle Dispersionen zeigten eine gute Langzeitstabilität.

25

Beispiel 9

Vergleichende Untersuchungen des Einflusses der Zusatzrate des Monomers

30

35

Die gleiche Verfahrensweise wie in Beispiel 9 wurde auch hier benutzt, wobei in der anfänglichen Reaktionsmischung DADPEG 6.9/4 als Dispersionsmittel benutzt wurde. Die Zusatzrate des Monomers wurde variiert und auf Werte von 0,15, 0,3, 0,6 ml/min usw. eingestellt. Die Dosierung des Ammoniumsulfats wurde entsprechend dem Monomerenzusatz durchgeführt. In al-

len Fällen wurde der Monomerenzusatz nach 90 min gestartet (Umsetzung 62,2/62,7/62,0 % für die entsprechenden Versuche).

5 Der Verlauf des Drehmomentes (in-process-Viskosität) war vergleichbar zu den vorhergehenden Experimenten, wobei bei einer höheren Zusatzrate des Monomers vergleichbare Ergebnisse zu Fall A in Beispiel 9 (Beginn des Zusatzes bei geringer Umsetzung) und im Falle einer
10 niedrigeren Zusatzrate die Ergebnisse vergleichbar zu Fall E in Beispiel 9 (Beginn des Zusatzes bei höherem Umsatz) resultierten.

15 Die folgende Tabelle beschreibt die Umsetzung nach Zusatz des Monomers und die RSV-Werte der resultierenden Produkte.

Fall	Zusatzrate [ml/min]	Umsetzung [%]	RSV [dl/g]
A	0,15	55	14,25
B	0,30	64	18,55
C	0,60	82	13,02

20 Die hier bestimmten RSV-Werte für die einzelnen Produkte machen die Effizienz einer ausgewogenen Zusatzrate deutlich.

Beispiel 10

25 Eine Dispersion mit höherem Feststoffanteil eines wasserlöslichen kationischen Acrylamid-Polymers (25 %) wurde aus einem Terpolymer aus Acrylamid (80 Mol-%), ADAMBQ (10 Mol-%) und ADAMMQ (Aryloyloxyethyl-trimethyl-Ammoniumchlorid, 10 Mol-%) hergestellt. Die
30 Mischung bestand aus folgenden Komponenten:

Stabilisator DADPEG 6.9/4	8,85 g (15 Masse-% Lösung)
Wasser	55,91 g
Acrylamid	32,54 g (48 Masse-% Lösung)
ADAMBO	8,34 g (80 Masse-% Lösung)
ADAMMO	5,98 g (80 Masse-% Lösung)
EDTA	5,82 g (1 Masse-% Lösung)
Ammoniumsulfat	25,46 g
Glycerin	1,1 g

5 Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoff entgast (30 min) und gleichzeitig die Reaktionsmischung unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von 300 rpm auf 50 °C erwärmt. Die Polymerisation wurde durch Zusatz von 0,24 g V-50 (1 Masse-%-Lösung) gestartet. Nach 90 min wurde eine Mischung aus folgenden Komponenten mit ei-
 10 ner Zusatzrate von 0,3 ml/min zugesetzt:

Stabilisator DFADPEG 14/10	3,25 g (15 Masse-% Lösung)
Acrylamid	26,33 g (48 Masse-% Lösung)
ADAMBO	6,82 g (80 Masse-% Lösung)
ADAMMO	4,90 g (80 Masse-% Lösung)
EDTA	0,1 g
Glyzerin	2,2 g

15 Die gesamte Zusatzdauer betrug dabei ungefähr 120 min. Gleichzeitig wurden in einem separaten Strom 12,73 g Ammoniumsulfat als Feststoff zugesetzt. Nach der Hälfte dieser Zusatzdauer wurden zusätzlich 0,1 g V-50 (1 Masse-% Lösung) injiziert. Nach vollständigem Zusatz des Monomers wurde das Reaktionsgemisch für
 20 weitere 30 min gerührt, bevor die folgenden Reaktionsschritte folgten:..

- Zusatz einer Mischung bestehend aus 1,68 g ADAMBQ und 1,21 g ADAMMQ (beide 80 Masse-% Lösungen) und 1,1 g V-50 (1 Masse-% Lösung)
- 5 - Rühren (1 h)
- Zusatz von 1 g V-50 (10 Masse-% Lösung)
- Rühren (1 h)
- Erwärmen auf 60 °C und rühren (1 h)
- Zusatz einer Salzmischung aus Natriumsulfat
- 10 (13,5 g), Natriumthiosulfat (2,5 g) und Adipin-
säure (2,5 g)

Der Verlauf für das Drehmoment des Rührers war vergleichbar zu dem Ansatz mit einer Aktivität von 15 % in der Anfangsphase. Zum Zeitpunkt $t = 0$ betrug das Drehmoment 0,85 Ncm und ein leichter Anstieg auf 1,51 Ncm folgte nach 20 min. Das Drehmoment stieg auf 2,5 Ncm als der Monomerzusatz gestartet wurde und das maximale Drehmoment in der Endphase der Polymerisation betrug 4,94 Ncm. Nach dem Zusatz der Salzmischung resultierte ein Drehmoment von 1,87 Ncm. Dieser Versuch lieferte eine ausreichend stabile Dispersion, die auch wieder in ihren dispersen Zustand überführt werden konnte. Die RSV einer 0,045 %-igen Lösung der verdünnten Enddispersion betrug 20,08 dl/g in 0,125 N Natriumnitrat bei 30 °C. Ein vergleichbares Polymerisationsexperiment im Batch-Verfahren war nicht erfolgreich, weil ein starker Anstieg des Drehmoments zu beobachten war, der bis auf Werte von über 10 Ncm anstieg.

Patentansprüche

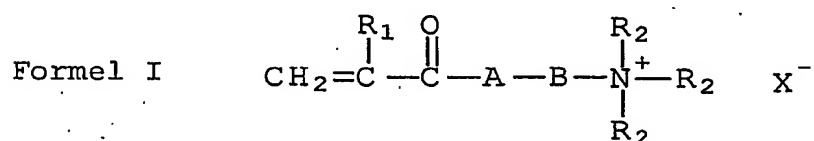
1. Stabilisator für die Polymerisation wasserlöslicher hochmolekularer Vinylmonomere,
enthaltend mindestens ein wasserlösliches verzweigt-kettiges Copolymer aus

A) mindestens einem kationischen Vinylmonomer

ausgewählt aus der Gruppe

Diallyldimethyl-ammoniumchlorid (DADMAC), Vinylpyridiniumchlorid, N-Vinylimidazoliniumchlorid und Gemischen von diesen

oder der allgemeinen Formel I



mit R_1 = Wasserstoff Methyl,

R_2 = Methyl,

A = NH oder O,

B = Alkylen oder Hydroxyalkylen (C_2 - C_5) und

X = Halogen oder Methosulfat und

B) mindestens einem amphiphilen monoallylend-funktionalisiertem Blockcopolyether mit hydrophilen Polyethylenglykolketten und hydrophoben Polybutylenglykolketten.

2. Stabilisator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Synthese des Copolymers als kationisches Vinylmonomer Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) ausgewählt wird.

3. Stabilisator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Molekularmasse des Stabilisators zwischen 20.000 und 100.000 g/mol liegt.

5 4. Stabilisator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator in wässriger Lösung oder in micellarer Form löslich ist.

10 5. Verfahren zur Herstellung von High-solid Dispersionen wasserlöslicher kationischer hochmolekularen Vinylcopolymeren,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

15 a) dass die Polymerisation in einer homogenen Salzphase durchgeführt wird, wobei das Salz durch ein multivalentes Anion charakterisiert ist,

20 b) dass die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines in der Salzphase gelösten oder in micellarer Form gelösten polymeren Stabilisators erfolgt, wobei dieser ein verzweigt-kettiges Copolymer aus mindestens einem kationischen Vinylmonomer und mindestens einem amphiphilen Blockcopolyester mit hydrophilen Polyethylenglykolblöcken und hydrophoben Polybutylenglykolblöcken darstellt,

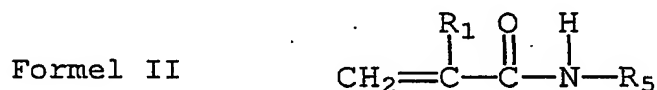
30 c) dass die Polymerisation in Gegenwart eines radikalischen Initiators erfolgt,

35 d) dass die anfängliche Polymerisationsmischung ein nichtkationisches wasserlösliches Monomer und ein kationisches Vinylmonomer enthält, wobei

beide Komponenten in der Summe in einer Konzentration von weniger als 20 Mol-% vorliegen und

5 e) dass im weiteren Verlauf der Polymerisation von den beiden Komponenten unter d) solche Mengen zudosiert werden, dass die Gesamtkonzentration der beiden Komponenten zwischen 20 und 30 Mol-% liegt, wobei die Dosierungsgeschwindigkeit der Umsatzrate der Copolymerisation angepasst
10 wird und der Zeitpunkt des Beginns der Dosierung bei einem optimalen Quellungsgrad der entstandenen Polymerpartikel einsetzt.

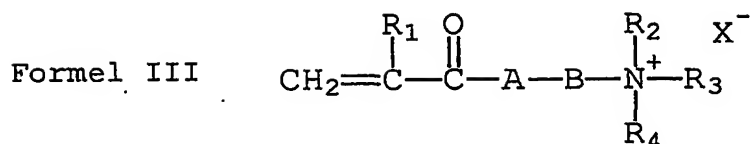
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass nichtionische wasserlösliche Monomere der allgemeinen Formel II
15



20 mit R_1 = Wasserstoff oder Methyl,
 R_5 = Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Methylol, Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl
eingesetzt werden.

- 25 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet, dass als nichtionisches wasserlösliches Monomer Acrylamid eingesetzt wird.

- 30 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass ein kationisches Vinylmonomer der allgemeinen Formel III



- 5 mit R₁ = Wasserstoff oder Methyl,
 R₂ und R₃ = Alkyl (C₁-C₄),
 R₄ = Alkyl (C₁-C₁₀) oder Benzyl,
 A = NH oder O,
 B = Alkylen oder Hydroxyalkylen (C₂-C₄) und
 10 X = Halogen oder Methosulfat

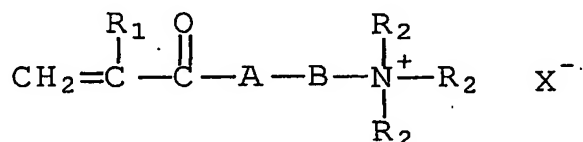
eingesetzt wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5
 bis 8,
 15 dadurch gekennzeichnet, dass als kationisches
 Vinylmonomer Diallyldimethyl-ammoniumchlorid
 (DADMAC) eingesetzt wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5
 bis 9,
 20 dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis zwi-
 schen kationischem Vinylmonomer und nichtioni-
 schen wasserlöslichen Monomer zwischen 1:9 und
 4:6, bezogen auf die Molarität, beträgt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5
 bis 10,
 25 dadurch gekennzeichnet, dass als radikalischer
 Polymerisationsinitiator ein wasserlösliches
 Peroxid oder ein wasserlöslicher Azoinitiator,
 vorzugsweise 2,2'-Azobis-(amidinopropan)-
 30 hydrochlorid eingesetzt wird.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5
 bis 11,
 dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung er-

folgt, wenn der Polymerisationsumsatz zwischen 50 und 70% liegt und dass die Zugaberate der Umsatzrate entspricht.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Stabilisator mindestens ein verzweigtkettiges Copolymer, aus

mindestens einem kationischen Vinylmonomer ausgewählt aus der Gruppe Diallyldimethyl-ammoniumchlorid (DADMAC), Vinylpyridiniumchlorid, N-Vinylimidazoliniumchlorid und deren Gemischen oder der allgemeinen Formel I



mit R_1 = Wasserstoff Methyl,
 R_2 = Methyl,
 A = NH oder O,
 B = Alkylen oder Hydroxyalkylen (C_2 - C_5) und
 X = Halogen oder Methosulfat und

mindestens einem amphiphilen Blockcopolyether mit hydrophilen Polyethylenglykolblöcken und hydrophoben Polybutylenglykolblöcken eingesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator eine Molekularmasse zwischen 20.000 und 100.000 g/mol aufweist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganisches Salz Ammoniumsulfat eingesetzt wird.
- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des anorganischen Salzes so gewählt wird, dass sie 5% über der kritischen Ausfällgrenze für das jeweilige Copolymersystem liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F226/06 C08F216/14 C08F290/06 C08F220/34 C08F220/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 41821 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ;JAEGER WERNER (DE); ZIMMERMANN ARVID (DE) 27 December 1996 (1996-12-27) the whole document	1-16
A	US 5 712 359 A (AUSCHRA CLEMENS ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) claim 1	1-16
A	WO 87 03886 A (DOW CHEMICAL CO) 2 July 1987 (1987-07-02) claims	1-16
A	EP 0 630 909 A (NALCO CHEMICAL CO) 28 December 1994 (1994-12-28) cited in the application the whole document	5-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 2002

Date of mailing of the international search report

02/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12163

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 196 06 899 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 21 August 1997 (1997-08-21) cited in the application the whole document</p>	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/12163

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9641821	A	27-12-1996	DE 19521096 A1	12-12-1996
			AT 185818 T	15-11-1999
			AU 717129 B2	16-03-2000
			AU 5996596 A	09-01-1997
			BR 9608939 A	29-06-1999
			CA 2220868 A1	27-12-1996
			WO 9641821 A1	27-12-1996
			DE 59603428 D1	25-11-1999
			DK 830384 T3	27-12-1999
			EP 0830384 A1	25-03-1998
			ES 2140100 T3	16-02-2000
			JP 11507411 T	29-06-1999
			US 6133363 A	17-10-2000
US 5712359	A	27-01-1998	DE 4423358 A1	11-01-1996
			AT 179188 T	15-05-1999
			DE 59505684 D1	27-05-1999
			EP 0691355 A2	10-01-1996
			JP 8048727 A	20-02-1996
WO 8703886	A	02-07-1987	AU 576987 B2	08-09-1988
			AU 7541987 A	15-07-1987
			BR 8607078 A	05-04-1988
			DK 406787 A	04-08-1987
			EP 0250591 A1	07-01-1988
			IN 167010 A1	18-08-1990
			JP 63500388 T	12-02-1988
			NO 873532 A	21-08-1987
			WO 8703886 A1	02-07-1987
EP 0630909	A	28-12-1994	CA 2125084 A1	05-12-1994
			DE 69413883 D1	19-11-1998
			DE 69413883 T2	01-07-1999
			EP 0630909 A1	28-12-1994
			ES 2126018 T3	16-03-1999
			JP 7070216 A	14-03-1995
DE 19606899	A	21-08-1997	DE 19606899 A1	21-08-1997
			AT 194628 T	15-07-2000
			CA 2245717 A1	21-08-1997
			WO 9730094 A2	21-08-1997
			DE 59702008 D1	17-08-2000
			EP 0880548 A2	02-12-1998
			JP 2000504758 T	18-04-2000
			US 6075089 A	13-06-2000

PCT/EP 01/12163

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F226/06 C08F216/14 C08F290/06 C08F220/34 C08F220/60

IPK 7 C08F

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12163

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 196 06 899 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 21. August 1997 (1997-08-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-16

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9641821	A	27-12-1996	DE 19521096 A1 12-12-1996
			AT 185818 T 15-11-1999
			AU 717129 B2 16-03-2000
			AU 5996596 A 09-01-1997
			BR 9608939 A 29-06-1999
			CA 2220868 A1 27-12-1996
			WO 9641821 A1 27-12-1996
			DE 59603428 D1 25-11-1999
			DK 830384 T3 27-12-1999
			EP 0830384 A1 25-03-1998
			ES 2140100 T3 16-02-2000
			JP 11507411 T 29-06-1999
			US 6133363 A 17-10-2000
US 5712359	A	27-01-1998	DE 4423358 A1 11-01-1996
			AT 179188 T 15-05-1999
			DE 59505684 D1 27-05-1999
			EP 0691355 A2 10-01-1996
			JP 8048727 A 20-02-1996
WO 8703886	A	02-07-1987	AU 576987 B2 08-09-1988
			AU 7541987 A 15-07-1987
			BR 8607078 A 05-04-1988
			DK 406787 A 04-08-1987
			EP 0250591 A1 07-01-1988
			IN 167010 A1 18-08-1990
			JP 63500388 T 12-02-1988
			NO 873532 A 21-08-1987
			WO 8703886 A1 02-07-1987
EP 0630909	A	28-12-1994	CA 2125084 A1 05-12-1994
			DE 69413883 D1 19-11-1998
			DE 69413883 T2 01-07-1999
			EP 0630909 A1 28-12-1994
			ES 2126018 T3 16-03-1999
			JP 7070216 A 14-03-1995
DE 19606899	A	21-08-1997	DE 19606899 A1 21-08-1997
			AT 194628 T 15-07-2000
			CA 2245717 A1 21-08-1997
			WO 9730094 A2 21-08-1997
			DE 59702008 D1 17-08-2000
			EP 0880548 A2 02-12-1998
			JP 2000504758 T 18-04-2000
			US 6075089 A 13-06-2000